

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003978978

WPI Acc No: 1984-124522/*198420*

XRAM Acc No: C84-052662

XRPX Acc No: N84-092181

Spherical magnetic toner prodn. - by dipping emulsion polymerised particles in solvent to effect expansion, dispersing in aq. medium

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59061842	A	19840409	JP 82171926	A	19820930	198420 B

Priority Applications (No Type Date): JP 82171926 A 19820930

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59061842	A	4		

Abstract (Basic): JP 59061842 A

In the process (1) (a) particles are produced by emulsion polymerisation; (2) particles (a) are dipped with (b) a polymerisation initiator and (c) magnetic substance in (d) solvent which expands but does not dissolve (a); (3) the particles obtd. are dispersed in aq. soln. contg. monomer and expanded with the monomer and the monomer is polymerised in the particles; (4) the polymer particles are dipped in solvent which expands but does not dissolve the polymer particles and contains magnetic substance; and (5) the magnetic substance-contg. polymer particles obtd. are dried.

Pref. monomers are, e.g., alpha-methylene aliphatic monocarboxylic acids, e.g., methyl(metha)-acrylate, styrene series monomers, N-vinyl cpds., e.g., N-vinylcarbazole, etc. Magnetic substances (c) are, metals, e.g., Fe, Mg, Ni, etc. ferrite, manganese alloy, etc. Component (b) is peroxides, e.g., benzoylperoxide, cyclohexanone peroxide, etc. azo cpds., e.g., azobis-isobutyronitrile, etc..

The toner does not require classifying.

0/0

Title Terms: SPHERE; MAGNETIC; TONER; PRODUCE; DIP; EMULSION; POLYMERISE; PARTICLE; SOLVENT; EFFECT; EXPAND; DISPERSE; AQUEOUS; MEDIUM

Derwent Class: A89; E19; G08; P84

International Patent Class (Additional): G03G-009/08

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-B03; A10-B05; A12-L05C; E07-A04; E10-A04;

E10-A15A; E35-A; E35-C; E35-U; G05-G05; G06-G05

Plasdoc Codes (KS): 0003 0007 0229 0231 0297 0299 0402 0486 0488 0493 0495

0496 3004 3006 3007 0500 0502 3011 3013 3014 0535 0537 0899 0901 2024

2025 2027 2028 2066 2076 2082 2095 2118 2121 2122 2123 2378 2386 2393

2432 2437 2541 2569 2575 2650 2726 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 03- 030 034 037 04- 055 074 075 076 077 081 082 100 264 265 266

267 276 286 347 357 358 393 402 408 409 41- 414 427 431 438 443 477

480 532 533 537 575 592 658 659 679 688 691 725 726

Chemical Fragment Codes (M3):

01 K0 K5 K534 L1 L145 L199 M280 M313 M322 M331 M340 M342 M349 M381 M392
M416 M620 M782 M903 M910 Q121 Q348 Q611

02 G010 G019 G100 K0 K9 K910 K999 L5 L543 M280 M320 M414 M510 M520 M532
M540 M782 M903 M910 Q121 Q348 Q611

03 F013 F015 F022 F029 F150 G030 G039 G052 G563 G599 K0 L9 L980 M280
M320 M413 M510 M521 M530 M542 M782 M903 M910 Q121 Q348 Q611

04 A426 A429 A430 A940 C108 C550 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807
M411 M782 M903 M910 Q333 Q348 Q611

Ring Index Numbers: 00111; 40000

Derwent Registry Numbers: 0426-U; 0610-U; 1508-U; 1520-U; 1549-U; 1950-U

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

12 公開特許公報 (A)

昭59-61842

Int. Cl.²

識別記号

庁内整理番号

公開 昭和59年(1984)4月9日

G 03 G 9:08

7265-2H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

磁性トナーの製造方法

特 願 昭57-171926

出 願 昭57(1982)9月30日

発 明 者 牛山尚之

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キャノン株式会社内

発 明 者 大崎一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キャノン株式会社内

発 明 者 中原俊章

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号キャノン株式会社内

出 願 人 キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号

代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 細 書

1. 発明の名称

磁性トナーの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (a) 乳化重合法により粒子を作る工程、
- (b) 重合開始剤と磁性体を含有し、前記粒子を膨潤させるが溶解しない溶液中に前記粒子を浸漬する工程、
- (c) (b)の工程で得られた粒子をモノマーを含有する水溶液中に分散し、モノマーで前記粒子を膨潤させ、粒子中でモノマーを重合させてポリマー粒子を得る工程、
- (d) 磁性体を含有し、前記ポリマー粒子を膨潤させるが溶解しない溶液中にポリマー粒子を浸漬し、磁性体含有ポリマー粒子を得る工程、
- (e) 磁性体含有粒子を取り出して乾燥する工程、とを有することを特徴とする磁性トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真法、静電印刷法、電気記

録法などに用いられる磁性トナーの製造方法に関する。

このような目的におけるトナーとは、画像を形成し、記録させるためのものである。例えば電子写真法は米国特許第2,297,691号明細書特に記載されている如く、多数の方法が知られており、一般には光導電性物質を利用し、通常の手段で感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて転写部材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物を得る。トナーで現像する方法、定着する方法は従来各種の方法が提案され、必要に応じて用いられている。

従来これらの目的に用いるトナーとしては、天然あるいは合成樹脂等の結着材料に染料顔料等の着色料を分散させた微粉末が使用されている。一般には、結着材料と着色料を混合し、溶媒で溶液混合し、冷却後、ジェット気流を用いた粉砕装置により粉砕し、微粒子を得る。

上記目的に用いられるトナーは均一で安定な画像を得ることが第一の目的であるが、従来知られている上記方法で得られるトナーは、混合操作、分散操作、粉砕操作を経て作成されるために、本質的に均一な粒子を得ることが極めてむづかしかった。特に、従来の方法で得られるトナーは粒子径分布が $0.1 \sim 5.0 \mu$ と広いために、そのままトナーとして用いたのでは画像の背景部にもトナーが付着してしまうといういわゆる油肌汚れを生ずることや、現像時、感光体に現像されるトナーの粒子透過特性があるために、複写を連続行なっていると現像器中のトナーの粒径分布が複写枚数と共に変化するためにコピー品質が一定に保たれないという問題が生じる。~~そこで、~~
~~従来~~、従来分級が行なわれている。分級は風力分級機などを用いてトナーの微粉および粗粉を取り除くことで行なうが、分布のシャープなものを得るためには、分級を何度も繰り返さなくてはならないために製造工程が複雑になるし、また分級を繰り返すことは、トナーの損傷

収率が悪くなることを意味し、トナーの製造コストが高くなるという欠点を有している。

本発明の目的は、上述の如き欠点を解決した油性トナーの製造方法を提供するものである。さらに本発明の目的は、分級を必要としない、球状でありかつ粒径が単分散の油性トナーの製造方法を提供するものである。

その特徴とするところは、

- (a) 乳化重合法により粒子（好ましくは $0.1 \sim 3.0 \mu$ の単分散、より好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu$ の単分散）を作る工程、
- (b) 重合開始剤と油性体を含むし、前記粒子を膨潤させるが溶解しない溶媒中に前記粒子を浸漬する工程、
- (c) (b)の工程で得られた粒子をモノマーを含む水溶液中に分散し、モノマーで前記粒子を膨潤させ、粒子中でモノマーを重合させてポリマー粒子を得る工程、
- (d) 油性体を含むし、前記ポリマー粒子を膨潤させるが溶解しない溶媒中にポリマー粒

子を浸漬し、油性体を含むポリマー粒子を得る工程、

- (e) 油性体を含む粒子を取り出して乾燥する工程、

とを有する油性トナーの製造方法にある。

本発明の工程(a)、工程(c)で使用するものとして、例えば次のものがある。スチレン、ブーチロルスチレン、ビニルナフタレン等のスチレン系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルおよび簡便ビニルなど；αメチレン塩素置換モノカルボン酸のエステル（たとえばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ドデシルアクリレート、n-オクタドールアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、フェニルアクリレート、n-ブチルクロロアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびブチルメタクリレートなど）；N-ビニル化合物、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、N-

ビニルインドール等がある。これらのモノマーは単独または混合して用いられる。

工程(a)の乳化重合に使用しうる乳化剤としては、石ケン、カチオン活性剤、アニオン活性剤、ノニオン活性剤、フッ素系活性剤などが使用しうる。乳化剤は水に対して $0.01 \sim 1 \text{ wt\%}$ （より好ましくは $0.1 \sim 0.5 \text{ wt\%}$ ）添加するのが好ましい。

本発明に使用しうる油性体粒子としては、油性を示すか硬化可能な材料であればよく、例えば鉄、マンガン、ニッケル、コバルト、クロムなどの金属、マグネサイト、ヘマタイト、各種フスライト、マニガン合金、その他の強磁性合金などがある。これらの平均粒径は $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ （より好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ ）の粒子が使用しうる。

工程(b)で乳化重合粒子を膨潤させる溶媒としては、アルカン特に炭素数14以上のパラフィンが好ましい。

工程(c)で使用しうる重合開始剤は、水溶液中に溶解するものが使用でき、例えば有機過

キチド、ベンゾイルパーオキチド、メチル
エチルケトンパーオキチド、シクロヘキサノ
ンパーオキチド、ジメチルペタルハイドロパ
ーオキチド、ラウリルロイルパーオキチド、
カプロイルパーオキチド、シアセチルパーオ
キチド、アゾ化合物としては、アゾビスーイ
ソブチルニトリル等が使用しうる。

次に本発明のトナー製造方法について述べる。

工程(a)の乳化重合で単分散のポリマー粒子を
得るためには、活性剤の濃度、モノマー濃度、
攪拌スピード、反応温度をコントロールしなけ
ればならぬが、特に重要なのは活性剤の純度
と活性剤の濃度が主な因子である。活性剤は再
結晶したものを使用し、活性剤濃度を低くして
重合することで単分散のポリマー粒子を得るこ
とができる。

工程(b)で得られた粒子をアルカン等で脚
端させるには、工程(a)の水分散系に重合開始剤をよ
び磁性体を含んだアルカンを滴下することで工
程(b)で得られた粒子中にアルカン、開始剤と磁

性体を含有させる。

工程(c)で、工程(b)で得られた粒子をモノマー
で脚端させるには工程(b)の分散系にモノマーを
滴下することで行なうことができる。

工程(d)で、磁性体を含んだアルカン等で脚
端させるには、工程(c)で得られたポリマーの分散
系に磁性体を含んだアルカンを滴下すること
で行なうことができる。

工程(e)で、分散系からトナー粒子を粉体で取
り出すためには、口通して乾燥器で乾燥しても
良いがスプレードライヤーで噴霧乾燥すること
でも粉体化することができる。

アルカン中に磁性体粒子を分散するには、例
えば Fe^{2+} 、 Fe^{3+} を含む酸性溶液にアルカリを加
えて pH 9 以上にして熟成後、pH 8 以下になるま
で傾斜沈降し、得られたマグネタイトコロイド
溶液をオレイン酸ソーダと共に 80〜90℃攪
拌した後、脱水してから適当な濃度で分散する
ことで安定な磁性体分散系が得られる。

又は、磁性体とアルカンの活性剤溶液とをロ

ールミルボットに入れてボールミルの筒内で攪
拌することでも安定な分散系が得られる。

(実施例1)

1.5%のイオン交換水に1%のラウリル硫酸
ナトリウムを溶かし酸性硫酸ナトリウムにより
pH 10 に調整し、これにスチレンモノマー 300
ml を加え攪拌器のついた3本の4つロフラス
コに入れ、75℃の恒温槽中に浸して攪しくか
き混ぜて乳化させる内部温度が75℃に達した
とき3%の過硫酸カリウムを加え、 N_2 ガスを
5cc/分の速度で3時間流しつづける。次に恒
温槽の温度を80℃として1時間保つことで、
1.0%の単分散粒子を得た。

次いで攪拌を続けながらフラスコ中に50wt%
磁性粒子および6wt%のアゾビスーイソブチ
ルニトリルを含むヘキサデカン300ml をフ
ラスコの攪拌器から40cc/分の割合で滴下し、上
記ポリマー粒子をヘキサデカン分散液で脚端
させ1.0%の粒子を得た。

上記ポリマー粒子を2.0%を含有する3本の4つ

ロフラスコに移し、0.1wt%のラウリル硫酸ナ
トリウム水溶液1%を加え、攪拌器からス
チレンモノマーを10cc/分の割合で滴下しなが
ら系の温度を55℃に保ち、スチレンモノマー
1%を滴下し滴下が終了した後、系の温度を
80℃に上げて1時間攪拌を続けることで1.0%
の粒子を得た。

これに攪拌器から50wt%の磁性体を含むヘ
キサデカン1%を滴下して粒子中にヘキサデ
カンと磁性体を含有させた。

上記磁性体を含むポリマー粒子をスチレン
モノマーをスプレードライヤーで、入口温度
150℃ 出口温度80℃の条件下で噴霧乾燥する
ことで1.0%の単分散磁性トナーを得た。

上記トナーに対してエロゾルR-972.03wt%
添加したものをミトン400Rに攪拌機の攪拌
器に入れと攪拌した。カブリのない状態を
確認された。また10リットルの貯入試験でも
凝りが発生しなかった。

(実施例2)

1.5 gのイオン交換水に1.5 gのラウリル硫酸ナトリウムを溶かし酸性炭酸ナトリウムにより^{PH}10に調整し、これにステレンとn-ブチルメタクリレートを7:3の割合で混合したものの300 mlを加えて還流器のついた3 lの4つ口フラスコに入れ、75℃の恒温槽中に浸して攪しくかきまぜて乳化させる内部の温度が75℃に達したとき3 gの過硫酸カリウムを加え N_2 ガスを5 cc/分の速度で3時間流しつづける。次に恒温槽の温度を80℃として1時間保つことで1.5 μ の単分散粒子を得た。

次いで、攪拌をつづけながらフラスコ内で50 wt%磁性体粒子および6 wt%のアゾビス-イソブチルニトリルを含むテトラデカン300 mlをフラスコの還流器から10 cc/分の割合で滴下し、上記粒子をテトラデカン分散液で膨潤させて2 μ の粒子を得た。

上記サスペンション20 mlを別の3 lの4つ口フラスコに移し、0.1 wt%のラウリル硫酸ナ

トリウム水溶液1 mlを加え、還流冷却器からステレン-n-ブチルメタクリレート7:3の配合比のもの1 mlを滴下し滴下が終了した後、系の温度を80℃に上げて1時間攪拌をつづけることで8 μ の粒子を得た。

これに還流器から50 wt%の磁性体を含むテトラデカン1 mlを滴下して粒子中にテトラデカンと磁性体を含浸させた。

上記サスペンションを吸引口通したのも50℃の乾燥機中に10時間放置し10 μ の単分散磁性トナーを得た。

上記トナーに対してエロシールR-972, 0.3 wt%添加したものを400 RE機を使って現像した所、カブリのない鮮明な画像が得られた。また10万枚の耐久試験でも画像が劣化しなかった。

出願人 キヤノン株式会社
代理人 丸 島 興